



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي  
قسم الكيمياء

الدورة العادية

السنة الثانية ماستر كيمياء

امتحانات السداسي الثالث

المقاييس:

- Chimie des produit naturels
- Méthode de séparation
- Stéréochimie
- Travail personnel de la recherche bibliographique
- Chimie hétérocyclique
- Techniques de purification

الموسم الجامعي : 2017/2016

**Epreuve de chimie des produits naturels**

**Exercice N°1 :**

Comment peut-on effectuer la synthèse

- a. de la Tyrosine à partir du Oc1ccc(cc1)CC(O)C(=O)O  
 b. de leucine à partir du CC(C)CC(Br)C(=O)O  
 c. de phénylalanine à partir du Oc1ccc(cc1)CCO

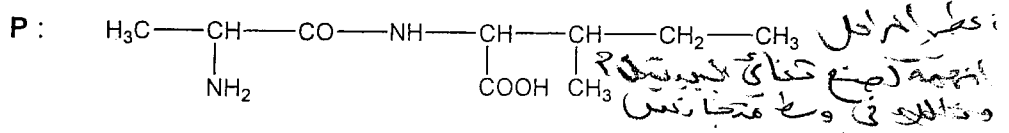
**Exercice N°2 :**

I.1- Calculez les valeurs des pH isoélectriques (pI) des acides aminés à partir des valeurs du pK des groupements ionisables à 25°C.

	pK <sub>1</sub> (COOH)	pK <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> )	pK <sub>R</sub> (chaîne latérale)
Sérine (Ser)	2,21	9,15	
Arginine (Arg)	2,17	9,04	12,48
Acide Glutamique (Glu)	2,19	9,67	4,25

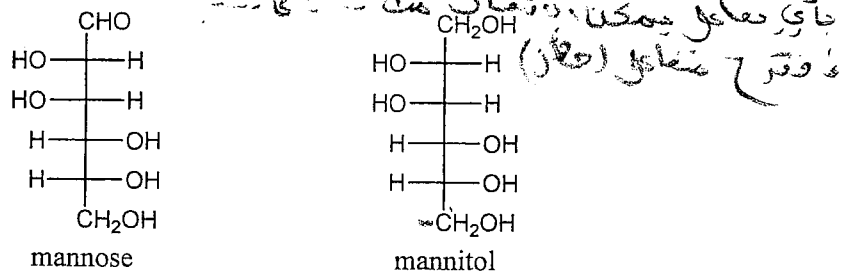
2- Dessinez les formes possibles de l'arginine en solution et déterminez les domaines de pH dans lesquels ces formes sont prédominantes.

II. Donner les étapes les plus importantes de la synthèse en phase homogène d'un dipeptide P.

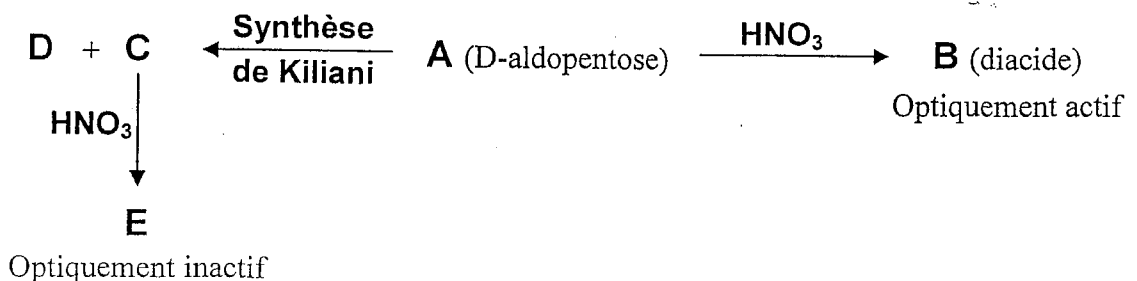


**Exercice N°3 :**

1- Par quelle réaction peut-on passer du mannose au mannitol ? Proposer un réactif.

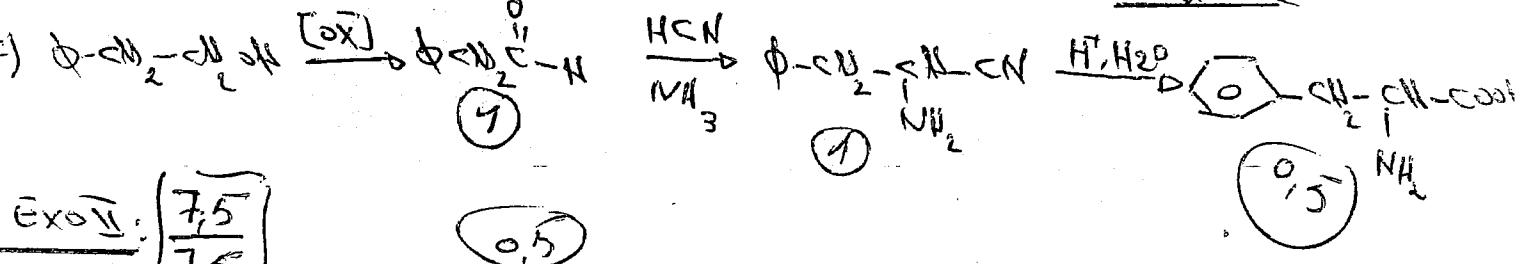
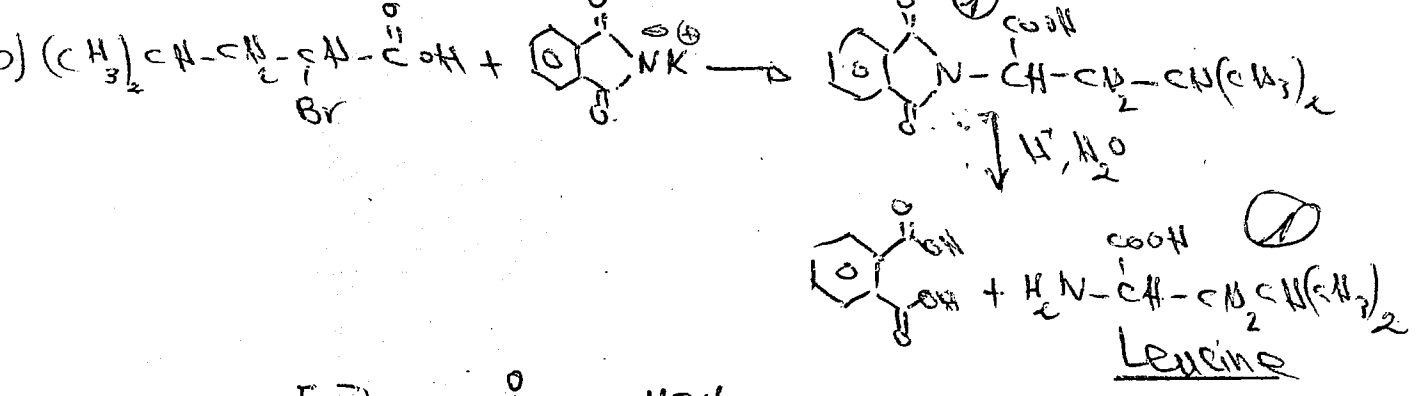
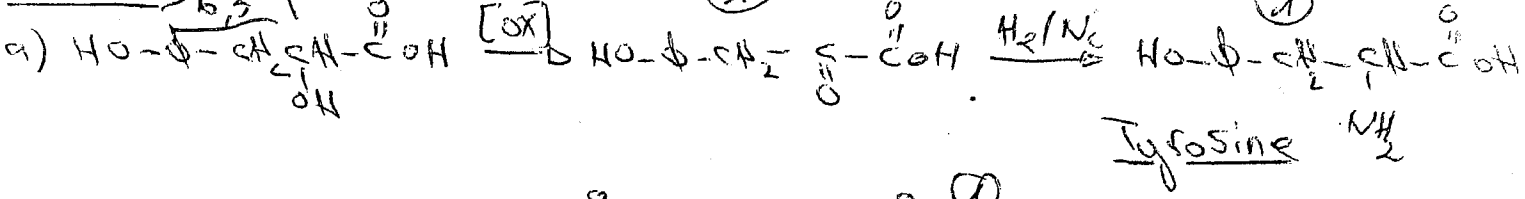


2- Représentez les composés A, B, C, D et E selon Fischer, de l'enchaînement réactionnel suivant :



Corrigé EMD de chimie de produits naturels

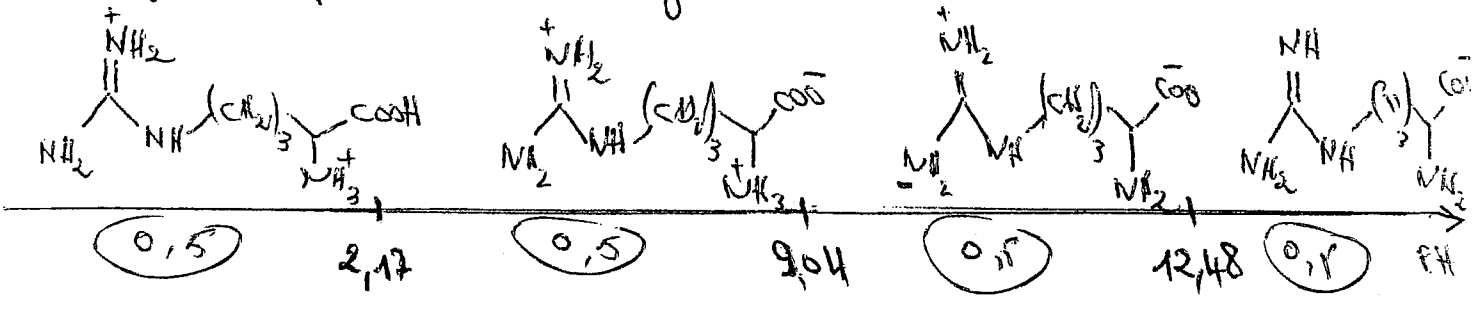
Exo I:  $\left[ \frac{6,5}{6,5} \right]$



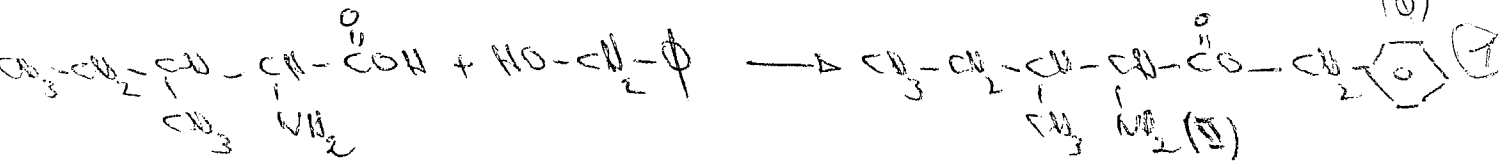
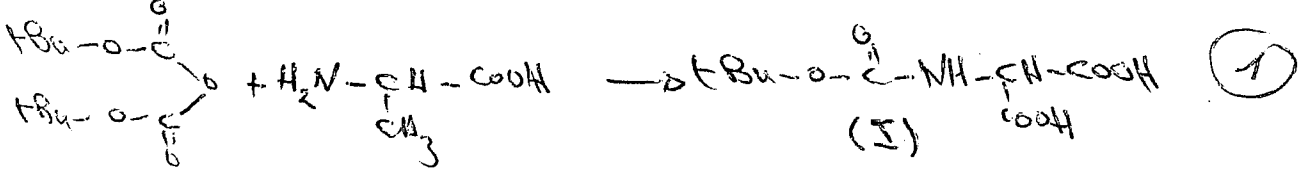
Exo II:  $\left[ \frac{7,5}{7,5} \right]$

I.1 serine (Ser):  $pI = 5,68$ ; Arginine (Arg):  $pI = 10,76$   
 Acide glutamique:  $pI = 3,22$

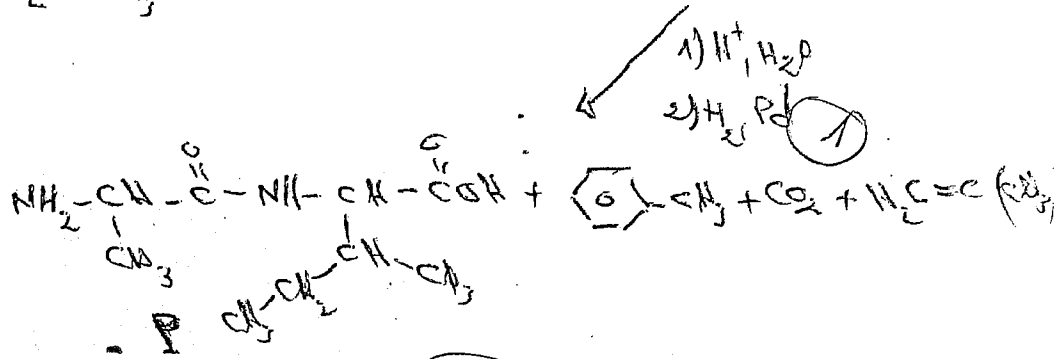
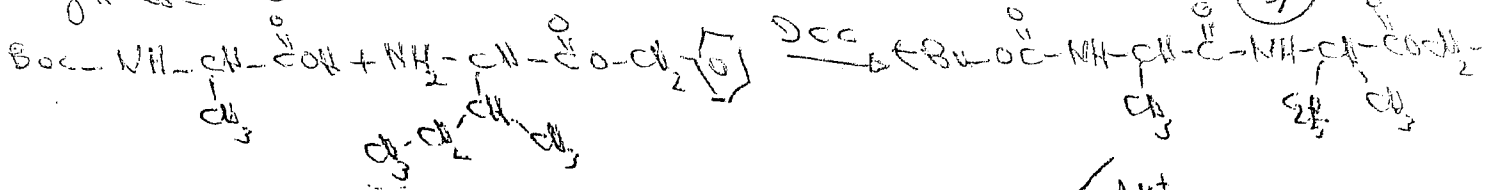
I.2 les formes possible de Arg.



synthèse de P

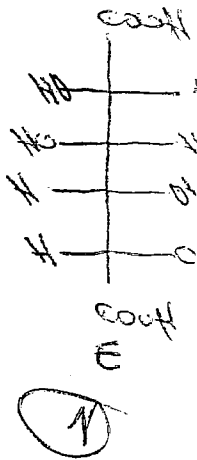
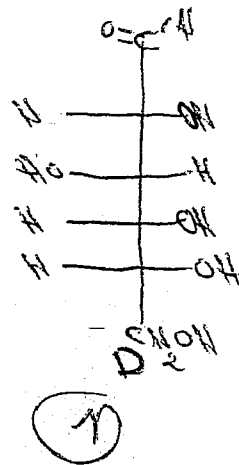
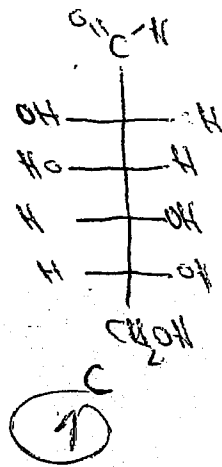
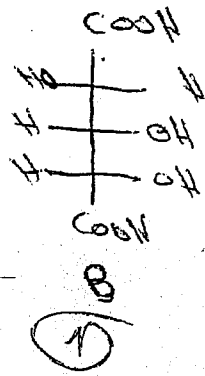
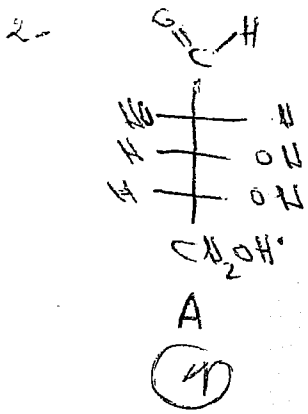


Synthèse de P :



Exo 3: 6/6

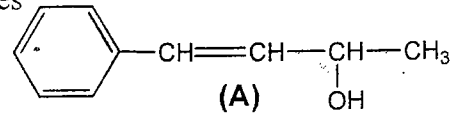
1. Réaction de réduction : mannose  $\xrightarrow[\text{(ou No/Hg)}]{\text{NaBH}_4}$  mannitol



## Epreuve de stéréochimie

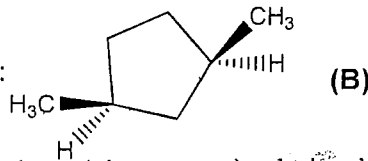
### Exercice N°1:

1.a) Indiquer le type d'isomérisation et le nombre de stéréoisomères du composé (A).



b) Dessiner la structure spatiale de chaque stéréoisomère

2. Soit la formule semi-développée (B):



a) Déterminer la stéréochimie géométrique (cis ou trans) relative à molécule (B).

b) Cette molécule a-t-elle un pouvoir rotatoire  $\alpha$  ? Justifier.

c) Donner la configuration absolue au(x) carbone(s) asymétrique(s) de la formule (B).

### Exercice N°2 :

Soit la molécule (I) :  $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}(\text{Cl})-\text{COOH}$

1) Représenter le composé (I) selon Cram, sachant que sa configuration absolue est 2R, 3R.

2) Quel est le nombre de stéréoisomères correspondant au composé (I)? Justifier

3) Compléter les représentations de tableau suivant, sachant que :

Les composés (I) et (II) énantiomères, (I) et (III) diastéréoisomères, (I) et (IV) conformères.

En suite indiquer les configurations de (II), (III) et (IV).

Composé (I)	Composé (II)	Composé (III)	Composé (IV)
<p>Configuration: 2R, 3R</p>	<p>Configuration : .....</p>	<p>Configuration : .....</p>	<p>Configuration : .....</p>

### Exercice N°3 :

1°) On considère la réaction dont l'équation bilan est la suivante:



Sachant que cette réaction transforme le bromoalcane de départ de configuration S en nitrile correspondant de configuration R, proposer un mécanisme réactionnel permettant d'expliquer ce résultat stéréochimique.

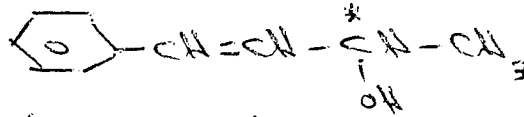
2°) Quel est le stéréoisomère du composé 2-bromo 3-méthyl pentane qu'il faut utiliser pour obtenir le (Z) 3-méthyl pent-2-ène selon un mécanisme E2 ? Justifier votre réponse, en donnant le mécanisme de la réaction.

*Bon courage !*

Corrigé EMO de stéréochimie

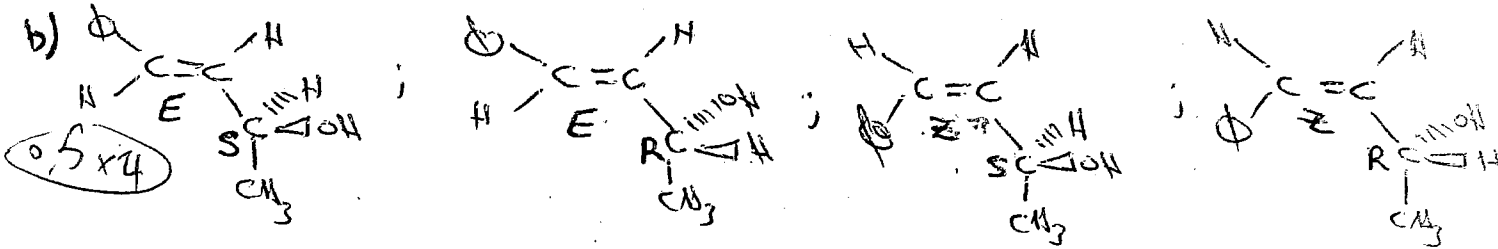
exo 1

1.a) type d'isomérisie :



isomérisie géométrique (C=C) + optique (C\*)

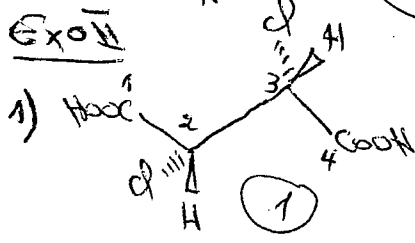
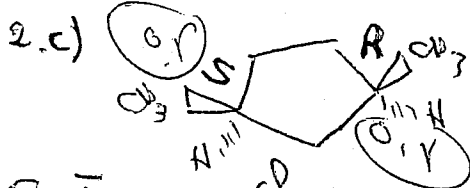
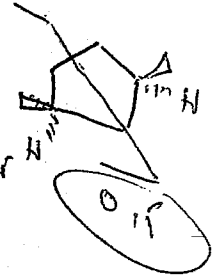
- on a 1 C\* + 1 (C=C) Z/E  $\Rightarrow$  4 stéréoisomère



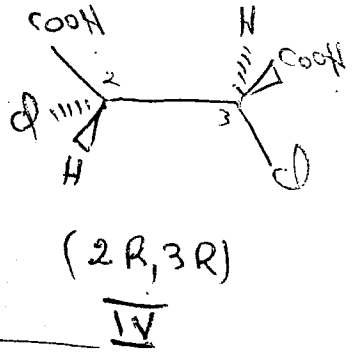
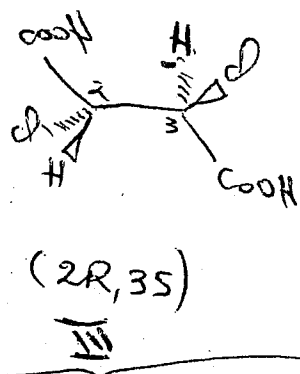
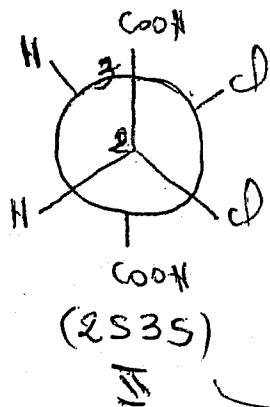
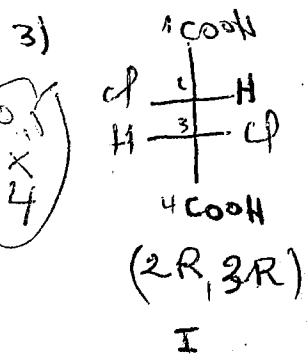
2.a) (B) : cis

2.b) La molécule (B) contient un plan de symétrie

Donc elle est achirale  $\Rightarrow$  elle ne possède pas un pouvoir rotatoire.

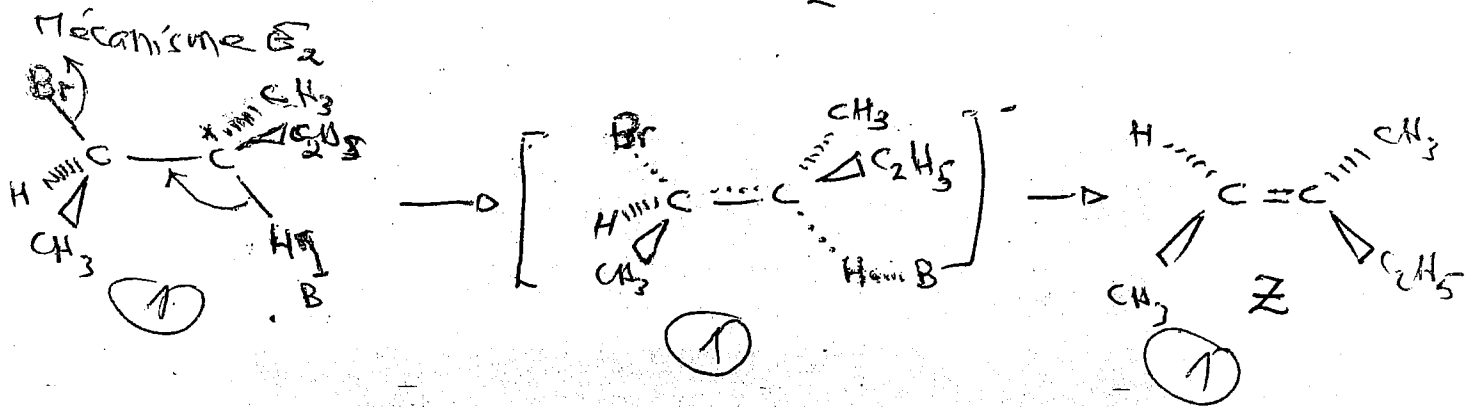
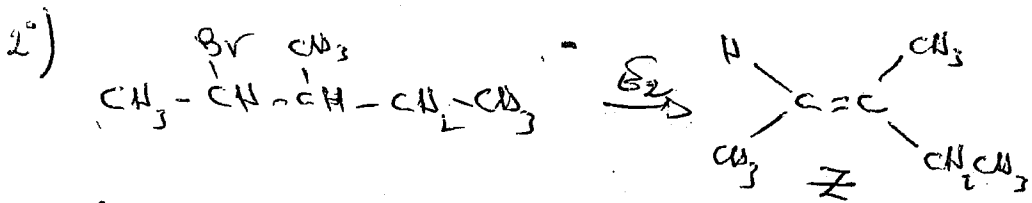
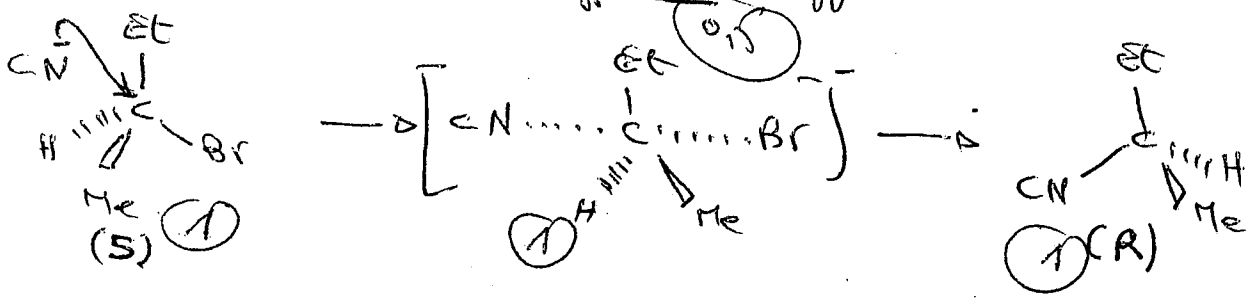


2) 2 C\* + plane de symétrie  $\Rightarrow 2^2 - 1 = 3$  stéréoisomères



0,5 x 3

$\frac{OH^-}{G, S} \left( \frac{S, S}{G, S} \right)$   
 1)  $A(S) \rightarrow B(R)$  on a inversé de configuration  $\Rightarrow R$ . stéréospécificité  
 le mécanisme est de type  $S_N2$  s'effectue en une seule étape.



## Epreuve Écrite

Durée : 1h 30

Date : 9/01/2017

---

*Les calculatrices sont autorisées.*

---

**Exercice1 :** Soit une solution aqueuse  $S_1$  contenant l'acide HA à 0.1 M et la base B à 0.1 M, on procède à une extraction liquide-liquide afin de séparer le constituant de la solution  $S_1$  en utilisant un solvant extractif. Sachant que le rapport de volume aqueuse/organique est de 1/1, et les constantes de partage  $K_{HA} = K_B = 10$ .

1. Donner l'expression du rendement d'extraction de l'acide HA et de la base B. (4 points)
2. Calculer le rendement d'extraction au pH de la solution et au pH = 2 et 10. (4 points)
3. Représenter la variation du rendement d'extraction en fonction de pH. (1 point)
4. Déterminer l'intervalle de pH qui correspond aux meilleurs rendements. (1 point)

**Donnés :**

$pK_{a1}(\text{HA}) = 4$ ,  $pK_{a2}(\text{B}) = 8$ .

**Exercice2 :** on veut séparer les constituants d'un mélange contenant une forme réduite (0.1 M) et une forme oxydée (0.1 M) par extraction liquide-liquide en utilisant un solvant extractif. Sachant que le rapport de volume aqueuse/organique est de 1/1, et les constantes de partage  $K_{HA} = K_B = 10$ .

1. Donner l'expression du rendement d'extraction de chaque constituant du mélange. (4 points)
2. Calculer le rendement d'extraction au potentiel de la solution et au  $E = 1$  et  $-1\text{V}$ . (4 points)
3. Représenter la variation du rendement d'extraction en fonction de E. (1 points)
4. Déterminer l'intervalle de E qui correspond aux meilleurs rendements. (1 points)

**Donnés :**

$E_1(\text{Red}) = 0.44\text{ V}$ ,  $E_2(\text{Ox}) = -0.44\text{ V}$ . nombre d'électrons échangé = 1

Bon courage  
Pr. Touhami Lanez



**Epreuve Écrite**

Durée : 1h 30

Date : 9/01/2017

**Solution de l'examen : Techniques de purification**

**Exercice 1**

1- l'expression du rendement d'extraction de l'acide HA et de la base B.

L'expression du rendement d'extraction de l'acide HA s'écrit,

$$R_{HA} = \frac{[HA]_s V_s}{[HA]_s V_s + [HA]_e V_e + [B]_s V_s + [B]_e V_e} \times 100$$

Introduisant le taux de partage et les constantes d'acidité on obtient

$$R_{HA} = \frac{K_{HA}}{K_{HA} + V \left( 1 + \frac{Ka_2}{[H_3O^+]} \right) + \frac{[B]_e}{[HA]_e} \left( \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_1} \right) V + K_B \right)} \times 100$$

D'une façon analogue on obtient l'expression de rendement d'extraction de la base B,

$$R_B = \frac{K_B}{K_B + V \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_1} \right) + \frac{[HA]_e}{[B]_e} \left( \left( 1 + \frac{Ka_2}{[H_3O^+]} \right) V + K_{HA} \right)} \times 100$$

Le rapport des concentrations  $\frac{[HA]_e}{[B]_e}$  est donnée par,

$$\frac{[HA]_e}{[B]_e} = \frac{K_B + V \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_1} \right)}{K_{HA} + V \left( 1 + \frac{Ka_2}{[H_3O^+]} \right)} \cdot \frac{C_{HA}}{C_B}$$

Portant le rapport des concentrations dans la relation de rendement d'extraction de l'acide HA on obtient,

$$R_{HA} = \frac{K_{HA}}{\left( K_{HA} + V \left( 1 + \frac{Ka_1}{[H_3O^+]} \right) \right) \left( 1 + \frac{C_{HA}}{C_B} \right)} \times 100$$

Ou encore

$$R_{HA} = \frac{K_{HA}}{\left( K_{HA} + V (1 + 10^{pH - pKa_1}) \right) \left( 1 + \frac{C_{HA}}{C_B} \right)} \times 100 \quad 2$$

D'une façon analogue on obtient l'expression de rendement d'extraction de la base B

$$R_B = \frac{K_B}{\left( K_B + V (1 + 10^{pKa_2 - pH}) \right) \left( 1 + \frac{C_B}{C_{HA}} \right)} \times 100 \quad 2$$

Au pH de la solution

$$pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2) = \frac{1}{2}(4 + 8) = 6$$

$$R_{HA} = \frac{10}{\left(10 + (1 + 10^{6-4})\right)\left(1 + \frac{0.1}{0.1}\right)} \times 100 = 4.50\% \quad \mathbf{1}$$

$$R_B = \frac{10}{\left(10 + (1 + 10^{8-6})\right)\left(1 + \frac{0.1}{0.1}\right)} \times 100 = 4.50\% \quad \mathbf{1}$$

A pH = 2

$$R_{HA} = \frac{10}{\left(10 + (1 + 10^{2-4})\right)\left(1 + \frac{0.1}{0.1}\right)} \times 100 = 45.41\% \quad \mathbf{0.5}$$

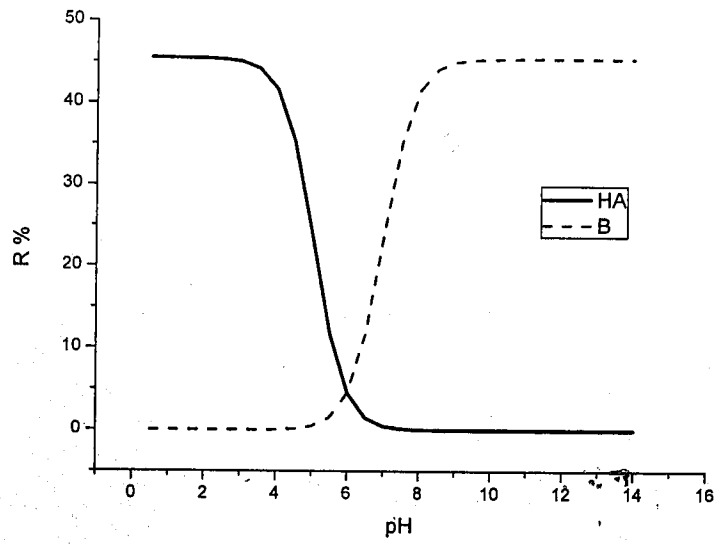
$$R_B = \frac{10}{\left(10 + (1 + 10^{8-2})\right)\left(1 + \frac{0.1}{0.1}\right)} \times 100 = 0.0005\% \approx 0\% \quad \mathbf{0.5}$$

A pH = 10

$$R_{HA} = \frac{10}{\left(10 + (1 + 10^{10-4})\right)\left(1 + \frac{0.1}{0.1}\right)} \times 100 = 0.0005\% \approx 0\% \quad \mathbf{0.5}$$

$$R_B = \frac{10}{\left(10 + (1 + 10^{8-2})\right)\left(1 + \frac{0.1}{0.1}\right)} \times 100 = 45.41\% \quad \mathbf{0.5}$$

3. Représentation de la variation du rendement d'extraction en fonction de pH.



1

4. L'intervalle de pH qui correspond aux meilleurs rendements

pH = 6 à 14 et pH = 0 à 4

1

1. L'expression de rendement d'extraction de la forme réduite dans le mélange est,

$$R_{Red} = \frac{K_{Red} \times 100}{\left( K_{Red} + V \left( 1 + 10^{\frac{(E-E_1^0)n_1}{0,059}} \right) \right) \left( 1 + \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right)} \quad 2$$

De même l'expression de rendement d'extraction de la forme oxydée est,

$$R_{Ox} = \frac{K_{Ox} \times 100}{\left( K_{Ox} + V \left( 1 + 10^{\frac{(E_2^0-E)n_2}{0,059}} \right) \right) \left( 1 + \frac{C_{Red}}{C_{Ox}} \right)} \quad 2$$

2. Calculer le rendement d'extraction au potentiel de la solution et au  $E = 1$  et  $-1$  V

Le potentiel de la solution est donné par

$$E = \frac{1}{2}(E_{Red} + E_{Ox}) = 0$$

$$R_{Red} = \frac{10 \times 100}{\left( 10 + 1 \left( 1 + 10^{\frac{(0-0,44)}{0,059}} \right) \right) \left( 1 + \frac{0,1}{0,1} \right)} = 0\% \quad 1$$

$$R_{Ox} = \frac{10 \times 100}{\left( 10 + 1 \left( 1 + 10^{\frac{(-0,44-0)}{0,059}} \right) \right) \left( 1 + \frac{0,1}{0,1} \right)} = 0\% \quad 1$$

Le rendement au potentiel = 1V

$$R_{Red} = \frac{10 \times 100}{\left( 10 + 1 \left( 1 + 10^{\frac{(1-0,44)}{0,059}} \right) \right) \left( 1 + \frac{0,1}{0,1} \right)} = 83,33\% \quad 0,5$$

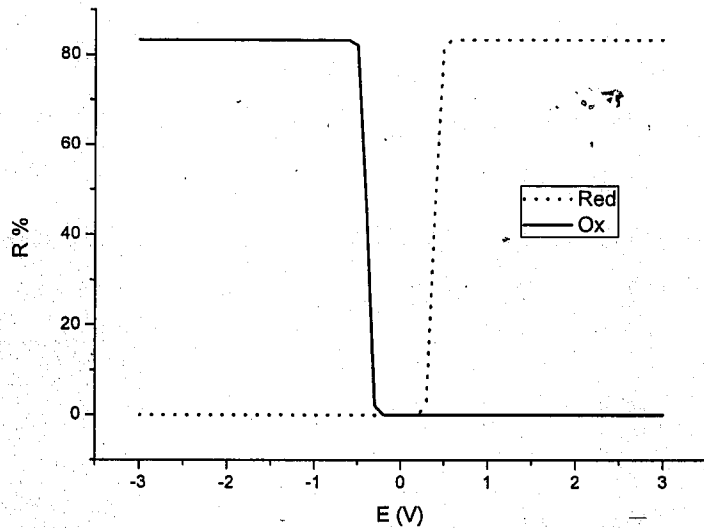
$$R_{Ox} = \frac{10 \times 100}{\left( 10 + 1 \left( 1 + 10^{\frac{(-0,44-1)}{0,059}} \right) \right) \left( 1 + \frac{0,1}{0,1} \right)} = 0\% \quad 0,5$$

Le rendement au potentiel = -1V

$$R_{Red} = \frac{10 \times 100}{\left(10 + 1 \left(1 + 10^{\frac{(-1-0.44)}{0.059}}\right)\right) \left(1 + \frac{0.1}{0.1}\right)} = 0\% \quad 0.5$$

$$R_{Ox} = \frac{10 \times 100}{\left(10 + 1 \left(1 + 10^{\frac{(-0.44-(-1))}{0.059}}\right)\right) \left(1 + \frac{0.1}{0.1}\right)} = 83.33\% \quad 0.5$$

**3. Représentation de la variation du rendement d'extraction en fonction de E.**



1

**4. L'intervalle de E qui correspond aux meilleurs rendements**

E = -3 à 0.5 et pH = 0.5 à 3 1

جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

السنة: 2016 - 2017

المستوى : السنة الثانية ماستر كيمياء

المدة : 01 سا 30

المقياس : العمل الشخصي للبحث البيبلوغرافي

اجب على كل الاسئلة التالية:

1. ماهي اهم مصادر المراجع التي يمكن الاعتماد عليها في البحث (2ن)
2. ماهي اهم الفوارق ما بين الخاتمة والملخص بالنسبة للمذكرة (2ن)
3. ماهي اهم دواعي ادراج ملاحق بالمذكرة (2ن)
4. اذكر اهم المعلومات التي تدرج بالمقدمة بالنسبة للمذكرة (3ن)
5. يمكن المشاركة بملتقى علمي بواسطة مداخلة شفوية او معلقة :  
اذكر الفرق ما بين المشاركةين (2ن)
6. ماهي اهم الاسس التي تمكن من تقديم عرض ممتاز (3ن)
7. بالنسبة لبحثك (6ن) :
  - a. اكتب العنوان
  - b. اعط صياغة واضحة للاشكالية
  - c. اكتب ملخصا لا يتجاوز 100 كلمة (يمكن تصور ان النتائج متوفرة)
  - d. حدد الكلمات المفتاحية

بالتوفيق